

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-263028

(43)Date of publication of application : 13.10.1995

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 2/16

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 06-055614

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 25.03.1994

(72)Inventor : KUBOTA TADAHIKO
TANAKA MITSUTOSHI

(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a highly safe nonaqueous secondary battery having high discharge operating voltage, large discharge capacity and an excellent charge and discharge cycle characteristic.

CONSTITUTION: In a nonaqueous secondary battery whose negative electrode active material is composed of oxide mainly composed of at least one kind of semimetal from groups IVB and VB of the periodic table to insert and release lithium, a positive electrode active material is composed of nonaqueous electrolyte containing a cobalt oxide and a lithium salt whose average particle diameter D is expressed by $3 < D \leq 9.0, \mu\text{m}$ and volume occupied by a particle group having a particle diameter of 3 to $150, \mu\text{m}$ is not less than 75% of the total volume. The battery is constructed in a spiral shape, and the width of a negative electrode is made wider than the width of a positive electrode within a range of 0.2 to 5mm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-263028

(43)公開日 平成7年(1995)10月13日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40	Z			
2/16	P			
4/02	B			
4/58				

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 19 頁)

(21)出願番号 特願平6-55614

(22)出願日 平成6年(1994)3月25日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 窪田 忠彦

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 田中 光利

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 非水二次電池

(57)【要約】

【目的】高い放電作動電圧、大きな放電容量、良好な充放電サイクル特性をもち、かつ安全性の高い非水二次電池を提供する。

【構成】負極活物質が、リチウムを挿入、放出する少なくとも1種の周期律表I V B、V B族半金属を主体とした酸化物からなる非水二次電池において、イ、正極活物質として、平均粒径Dが $3 < D \leq 9.0 \mu m$ であり、かつ、粒径 $3 \sim 150 \mu m$ の粒子群の占める体積が全体積の75%以上であるコバルト酸化物とリチウム塩を含む非水電解質から成ることを特徴とする非水二次電池。

ロ、該電池が、渦巻型に構成され、負極の幅が0.2mm以上5mm以下の範囲で正極の幅より広いことを特徴とする非水電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質、負極活物質、リチウム塩を含む非水電解質から成る非水二次電池に関し、該負極活物質の少なくとも1種は、リチウムを挿入、放出する周期律表ⅠVB、VB族半金属またはIn、Zn、Mgから選ばれた少なくとも1種を含む酸化物であり、かつ正極活物質として、平均粒径Dが $3 < D \leq 9.0 \mu\text{m}$ であり、かつ、粒径 $3 \sim 150 \mu\text{m}$ の粒子群の占める体積が全体積の75%以上である下記一般式Aであることを特徴とする非水二次電池。

一般式A $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$

M: Ni, V, Fe, Mn, Ti, Cuの中から選ばれる元素

$y_1: 0.75 \sim 1.0$

$y_2: 0 \sim 0.25$

$y_1 + y_2 = 1$

$x = 0.7$ から 1.20

$z = 1.5 \sim 3.0$

【請求項2】 該負極活物質の少なくとも1種は、リチウムを挿入、放出するGe、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、In、Mgを主体とした酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項3】 該負極活物質の少なくとも1種は、リチウムを挿入、放出するSnを主体とした酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項4】 該負極活物質の前駆体である、リチウムを挿入する前のSnを主体とする酸化物の少なくとも1種が、 $\alpha\text{-PbO}$ 構造 SnO 、ルチル構造 SnO_2 であることを特徴とする請求項1、2または3に記載の非水二次電池。

【請求項5】 該負極活物質の前駆体にリチウムを挿入させる方法が該前駆体の1g当たり0.04A以上の電流を流す方法であることを特徴とする請求項1～3または4に記載の非水二次電池。

【請求項6】 該正極活物質は、リチウム含有遷移金属酸化物であることを特徴とする請求項1～4または5に記載の非水二次電池。

【請求項7】 該電解液の少なくとも1種が、エチレンカーボネートであることを特徴とする請求項1～5または6に記載の非水二次電池。

【請求項8】 該電解液に含まれるリチウム塩の少なくとも1種が、フッ素を含む化合物であることを特徴とする請求項1～6または7に記載の非水二次電池。

【請求項9】 正極、負極、及び非水電解質からなり、該負極に於ける負極活物質の少なくとも1種はリチウムを挿入、放出する周期律表ⅠVB、VB族元素及びIn、Znから選ばれた少なくとも1種を含む酸化物であり、該正極および該負極がセパレーターを挟んで渦巻型に構成されている非水二次電池において、該電池の負極の幅が0.2ミリメートル以上5ミリメートル以下の範

囲で正極の幅より広いことを特徴とする非水電池。

【請求項10】 正極、遷移金属酸化物の負極、及び非水電解質からなり、該負極に於ける負極活物質の少なくとも1種はリチウムを挿入、放出する周期律表ⅠVB、VB族元素及びIn、Znから選ばれた少なくとも1種を含む酸化物であり、該正極および該負極がセパレーターを挟んで渦巻型に構成されている非水二次電池において、該セパレーターが空孔率35パーセントから40パーセント、最大孔径0.05ミクロンから0.15ミクロンのポリオレフィンベースの多孔質膜であることを特徴とする非水電池。

【請求項11】 セパレーターが空孔率35パーセントから40パーセント、最大孔径0.05ミクロンから0.15ミクロンのポリオレフィンベースの多孔質膜を2枚貼り合せたものであることを特徴とする請求項10記載の非水電池。

【請求項12】 正極、遷移金属酸化物の負極、及び非水電解質からなり、該負極に於ける負極活物質の少なくとも1種はリチウムを挿入、放出する周期律表ⅠVB、VB族元素及びIn、Znから選ばれた少なくとも1種を含む酸化物であり、該正極および該負極がセパレーターを挟んで渦巻型に構成されている非水二次電池において、該正極および又は該負極の切断面のバリの電極厚方向の長さが電極厚の0パーセントから50パーセントであることを特徴とする非水電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、充放電特性を改良し、かつ安全性を高めた非水二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 SnO_2 やSn化合物をリチウム電池の活物質として用いる例として、二次電池負極活物質の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に SnO_2 の添加(SnO_2 の好ましい添加範囲0.5～10モル%) (特開昭62-219, 465)が知られている。正極活物質として、 LiCoO_2 系化合物は高エネルギー密度であることが知られている(特開昭55-136, 131)。一方これらの化合物は粉体であるため活物質、導電剤、結着剤などを混練し、支持体上に塗布した形態で用いる。この場合、活物質粒子が大きいと塗布時に支持体を破損したり、負極、セパレーターとともに巻回する際セパレーターを傷つけショートの原因になったりすることが問題であった。この問題を解決する方法は特開平5-62713号公報に記載されている。特開平1-304664号では平均粒径が $10 \sim 150 \mu\text{m}$ の LiCoO_2 を用いた非水電解液電池が開示されているが塗布性を満足する物ではなかった。特開平4-33260号では平均粒径が0.5 μm 以下の LiCoO_2 を用いる方法が開示されているが塗布性は満足する物であったが自己放電特性、サイクル性に、劣るものであった。また、特開平5-94822

号では特定の粒度分布の $\text{Li}_{1.03} \text{Co}_{0.92} \text{Sn}_{0.02} \text{O}_2$ が開示されているがこれも自己放電特性、サイクル性、塗布性を完全に満足するものではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、高い放電電位、高容量、良好な充放電サイクル特性、ロットによる電池の放電容量の変化がなくかつ安全性を高めた非水二次電池を得ることである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、

(1) 正極活物質、負極活物質、リチウム塩を含む非水電解質から成る非水二次電池に関し、該負極活物質の少なくとも1種は、リチウムを挿入、放出する周期律表IVB、VB族半金属またはIn、Zn、Mgから選ばれた少なくとも一種を含む酸化物であり、かつ正極活物質として、平均粒径Dが $3 < D \leq 9.0 \mu\text{m}$ であり、かつ、粒径 $3 \sim 150 \mu\text{m}$ の粒子群の占める体積が全体積の75%以上である下記一般式Aであることを特徴とする非水二次電池。

一般式A $\text{Li}_x \text{Co}_{y1} \text{M}_{y2} \text{O}_z$

M: Ni, V, Fe, Mn, Ti, Cuの中から選ばれる元素

$y_1: 0.75 \sim 1.0$

$y_2: 0 \sim 0.25$

$y_1 + y_2 = 1$

$x = 0.7$ から 1.20

$z = 1.5 \sim 3.0$

(2) 正極、負極、及び非水電解質からなり、該負極に於ける負極活物質の少なくとも1種はリチウムを挿入、放出する周期律表IVB、VB族元素及びIn、Znから選ばれた少なくとも1種を含む酸化物であり、該正極および該負極がセパレーターを挟んで渦巻型に構成されている非水二次電池において、該電池の負極の幅が0.2ミリメートル以上5ミリメートル以下の範囲で正極の幅より広いことを特徴とする非水電池。

(3) 正極、遷移金属酸化物の負極、及び非水電解質からなり、該負極に於ける負極活物質の少なくとも1種はリチウムを挿入、放出する周期律表IVB、VB族元素及びIn、Znから選ばれた少なくとも1種を含む酸化物であり、該正極および該負極がセパレーターを挟んで渦巻型に構成されている非水二次電池において、該セパレーターが空孔率35パーセントから40パーセント、最大孔径0.05ミクロンから0.15ミクロンのポリオレフィンベースの多孔質膜であることを特徴とする非水電池。

(4) セパレーターが空孔率35パーセントから40パーセント、最大孔径0.05ミクロンから0.15ミクロンのポリオレフィンベースの多孔質膜を2枚貼り合せたものであることを特徴とする(3)記載の非水電池。

(5) 正極、遷移金属酸化物の負極、及び非水電解質か

らなり、該負極に於ける負極活物質の少なくとも1種はリチウムを挿入、放出する周期律表IVB、VB族元素及びIn、Znから選ばれた少なくとも1種を含む酸化物であり、該正極および該負極がセパレーターを挟んで渦巻型に構成されている非水二次電池において、該正極および又は該負極の切断面のバリの電極厚方向の長さが電極厚の0パーセントから50パーセントであることを特徴とする非水電池。

【0005】本発明で言う、周期律表IVBおよび/またはVB族半金属とは、Ge、Sn、Pb、Sb、Biのことである。本発明で言う、負極活物質の前駆体について説明する。例えば、 $\alpha\text{-PbO}$ 構造SnOやルチル構造SnO₂自身では二次電池の負極活物質としては作動しないが、それらにリチウムを挿入し続けると結晶構造が変化して、二次電池の負極活物質として可逆的に作動できることを発見した。すなわち、第1サイクルの充放電効率は約80%や約60%と低い。従って、本発明では、出発物質の例えば、 $\alpha\text{-PbO}$ 構造SnOやルチル構造SnO₂のような化合物、すなわち、リチウムを挿入させる前の化合物を「負極活物質の前駆体」と言うことにする。

【0006】本発明で言う負極活物質あるいはその前駆体の具体例として、GeO、GeO₂、SnO、SnO₂、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₅、Bi₂O₃、Bi₂O₄、Bi₂O₅またはそれらの酸化物の非量論的化合物などである。それらのなかでも、SnO、SnO₂、GeO、GeO₂が好ましく、特にSnO、SnO₂が好ましい。 $\alpha\text{-PbO}$ 構造SnO、ルチル構造SnO₂、GeO、ルチル構造GeO₂が好ましく、特に $\alpha\text{-PbO}$ 構造SnO、ルチル構造SnO₂が好ましい。

【0007】本発明の負極活物質前駆体に各種化合物を含ませることができる。例えば、遷移金属(周期律表の第4、第5および第6周期の元素で第IIIA族から第IB族に属する元素)や周期律表第IIIB族の元素、アルカリ金属(周期律表のIA、第IIAの元素)やP、Cl、Br、I、Fを含ませることができる。例えば、SnO₂では、電子伝導性をあげる各種化合物(例えば、Sb、In、Nbの化合物)のドーパント、また同族元素としてSiを含んでもよい。添加する化合物の量は0~20モル%が好ましい。

【0008】負極活物質の前駆体の合成法として、SnO₂では、Sn化合物、例えば、塩化第二錫、臭化第二錫、硫酸第二錫、硝酸第二錫の水溶液と水酸化アルカリ、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アンモニウムなどの水溶液を混合して水酸化第二錫を沈殿させ、それを洗浄、分離する。その水酸化第二錫をほぼ乾燥させてから、空气中、酸素が多いガス中あるいは、酸素が少ないガス中で250~2000℃に

て、焼成する。または水酸化第二錫のまま焼成し、その後洗浄することができる。一次粒子の平均サイズは、走査型電子顕微鏡による測定で $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ が好ましい。とくに $0.02\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ が好ましい。二次粒子の平均サイズでは、 $0.1\sim 60\mu\text{m}$ が好ましい。同様に、 SnO では、塩化第一錫、臭化第一錫、硫酸第一錫、硝酸第一錫の水溶液と水酸化アルカリ、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アンモニウムとなどの水溶液を混合し、煮沸する。また、

【0009】本発明で用いられる正極活物質は一般式Aで表される。

一般式A $\text{Li}_x\text{Co}_{y1}\text{M}_{y2}\text{O}_z$

以下一般式Aについて詳細に説明する。MはNi, V, Fe, Mn, Ti, Cuの中から選ばれる元素であり、好ましくはNi, V, Mnであり、特に好ましくはVである。 y_1 は0.75~1.0であり、好ましくは0.8~1.0であり、特に好ましくは0.85~1.0である。 y_2 は0~0.25であり、好ましくは0~0.2であり、特に好ましくは0~0.15である。また $y_1+y_2=1$ である。 x は充放電により変化するが焼成時の値として0.7~1.20であり、好ましくは0.8~1.10であり、特に好ましくは0.95~1.0である。 z は y_1, y_2 の値、Mの価数によって変化するが1.5~3.0であることが好ましい。

【0010】一般式Aで表される好ましい化合物としては、 LiCoO_2 、 $\text{Li}_{0.97}\text{CoO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.98}\text{V}_{0.02}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.97}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_2$ (ここで $z=1.7\sim 2.3$) があげられるがこれらに限定されるものではない。

【0011】正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液反応により合成することができるが、特に、焼成法が好ましい。本発明で用いられる焼成温度は、本発明で用いられる混合された化合物の一部が分解、溶融する温度であればよく、例えば $250\sim 2000^\circ\text{C}$ が好ましく、特に $350\sim 1500^\circ\text{C}$ が好ましい。本発明で用いられる焼成のガス雰囲気

は、特に限定しないが、正極活物質では空気中あるいは酸素の割合が多いガス中 (例えば、約30%以上)、負極活物質では空気中あるいは酸素の割合が少ないガス (例えば、約10%以下) あるいは不活性ガス (窒素ガス、アルゴンガス) 中が好ましい。

【0012】本発明で用いる正極活物質の粒子サイズは平均粒径Dが $3<D\leq 9.0\mu\text{m}$ であり、かつ、粒径 $3\sim 15\mu\text{m}$ の粒子群の占める体積が全体積の75%以上であることが好ましく、さらに好ましくは $3.5<D\leq 8.5\mu\text{m}$ であり、かつ、粒径 $3\sim 15\mu\text{m}$ の粒子群の占める体積が全体積の80%以上であり、特に好ましくは $4.0<D\leq 8.0\mu\text{m}$ であり、かつ、粒径 $3\sim 15\mu\text{m}$ の粒子群の占める体積が全体積の85%以上である。ここでいう平均粒径とはメジアン径のことであり、レーザー回折式の粒度分布測定装置により測定される。

【0013】また、一般式Aの正極活物質の粒径 $3\mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積が全体積の18%以下であり、かつ、 $15\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積が全体積の13%以下であることが好ましく、さらに好ましくは粒径 $3\mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積が全体積の17%以下であり、かつ、 $15\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積が全体積の7%以下であることであり、特に好ましくは粒径 $3\mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積が全体積の16%以下であり、かつ、 $15\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積が全体積の2%以下であることである。

【0014】かつ、体積累積分布としては好ましくは $D(25\%)=3\sim 7\mu\text{m}$ 、 $D(50\%)=4\sim 9\mu\text{m}$ 、 $D(75\%)=5\sim 12\mu\text{m}$ 、 $D(90\%)=6\sim 13\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $D(25\%)=3\sim 5\mu\text{m}$ 、 $D(50\%)=4\sim 7\mu\text{m}$ 、 $D(75\%)=5\sim 8\mu\text{m}$ 、 $D(90\%)=6\sim 9\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $D(25\%)=3\sim 5\mu\text{m}$ 、 $D(50\%)=4\sim 6\mu\text{m}$ 、 $D(75\%)=5\sim 7\mu\text{m}$ 、 $D(90\%)=6\sim 9\mu\text{m}$ である。

【0015】また、本発明の一般式Aの正極活物質は $1\mu\text{m}$ 以下もしくは $25\mu\text{m}$ 以上に実質的に粒径分布を有さないことが望ましい。ここで言う実質的に粒径分布を有さないとは、 $1\mu\text{m}$ 以下もしくは $25\mu\text{m}$ 以上の粒子の体積分率が3%以下であることを意味する。さらに好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下もしくは $25\mu\text{m}$ 以上の粒子の体積分率が2%以下であり、特に好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下もしくは $25\mu\text{m}$ 以上の粒子の体積分率が0%である。一般式Aの正極活物質の比表面積としては $0.1\text{m}^2/\text{g}\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $0.1\text{m}^2/\text{g}\sim 5\text{m}^2/\text{g}$ であり、特に好ましくは $0.2\text{m}^2/\text{g}\sim 1\text{m}^2/\text{g}$ である。測定はBET法で行った。

【0016】本発明の一般式Aの正極活物質を焼成によって得る場合、焼成温度としては $500\sim 1500^\circ\text{C}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $700\sim 1200^\circ\text{C}$

0℃であり、とくに好ましくは750～1000℃である。焼成時間としては4～30時間が好ましく、さらに好ましくは6～20時間であり、特に好ましくは6～15時間である。

【0017】一般式Aの正極活物質を焼成する際の原料としては CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、炭酸コバルト、塩基性炭酸コバルト、水酸化コバルト、硫酸コバルト、硝酸コバルト、しょう酸コバルト、酢酸コバルト、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、塩基性炭酸ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、酸化チタン、チタン酸リチウム、 VO 、 V_2O_3 、 V_2O_5 、水酸化バナジウム、メタバナジン酸アンモニウム、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、水酸化マンガン、炭酸マンガン、硝酸マンガン、硫酸マンガン、ほう酸マンガン、酢酸マンガン、酸化鉄(2価、3価)、四三酸化鉄、水酸化鉄(2価、3価)、硫酸鉄(2価、3価)、硝酸鉄(2価、3価)、水酸化銅、硫酸銅、酢酸銅、酸化銅(1価、2価)、水酸化リチウム、酸化リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウム、硝酸リチウム、酒石酸リチウムなどであるがこれらに限定されるものではない。

【0018】焼成後に洗浄などを行ってもよい。焼成された一般式Aの正極活物質中には Co_3O_4 、炭酸リチウムなどが認められないことが好ましい。一般式Aの純度としては99%以上であることが好ましく、さらに好ましくは99.9%以上であり、特に好ましくは99.99%以上である。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉砕機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。

【0019】本発明で用いる負極活物質は、その前駆体にリチウムを化学的に挿入することにより得ることができる。例えば、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムなどと反応させる方法や電気化学的にリチウムを挿入することが好ましい。本発明では、前駆体である酸化物に電気化学的にリチウムを挿入することが特に好ましい。電気化学的にリチウムイオンを挿入する方法として、正極活物質として目的の酸化物(本発明で言う負極活物質前駆体のこと)、負極活物質として、リチウム金属、リチウム塩を含む非水電解質からなる酸化還元系(例えば開放系(電解)または密閉系(電池))を放電することにより得ることができる。また、別の実施態様例として、正極活物質としてリチウム含有遷移金属酸化物、負極活物質として、負極活物質前駆体、リチウム塩を含む非水電解質からなる酸化還元系(例えば開放系(電解)または密閉系(電池))を充電することにより得る方法が最も好ましい。

【0020】リチウムを電気化学的に挿入する場合、前駆体の酸化物1g当たり0.04A～1Aの電流を流すことが好ましい。これより低い電流でリチウムを挿入し

ようすると、驚くべきことに、可逆性の低い化合物になっていることを見つけた。この電流は特に第1サイクルの初期、特に第1サイクルの必要容量のはじめから約30%以内において、流すことが好ましい。例えば、 Li-A1 (80～20重量%)に対し約0.6V以下になるまでその電流以上を流し続けることが好ましい。それ以降は高い電流でも低い電流でもかまわない。更に、前駆体の酸化物1g当たり0.06A～0.8Aの電流を流すことが好ましい。

【0021】リチウムの挿入量は、特に限定されないが、例えば Li-A1 (80～20重量%)に対し、0.05Vになるまで挿入することが好ましい。さらに、0.1Vまで挿入することが好ましく、特に、0.15Vまで挿入することが好ましい。このときの、リチウム挿入の当量は3～10当量になっており、この当量に合わせて正極活物質との使用量比率を決める。この当量に基づいた使用量比率に、0.5～2倍の係数をかけて用いることが好ましい。リチウム供給源が正極活物質以外では(例えば、リチウム金属や合金、ブチルリチウムなど)、負極活物質のリチウム放出当量に合わせて正極活物質の使用量を決める。このときも、この当量に基づいた使用量比率に、0.5～2倍の係数をかけて用いることが好ましい。

【0022】正極容量と負極容量の比率(以下、 C/A 比と略す。次の式により求める： C/A 比=(正極容量mA \cdot H)/(負極容量mA \cdot H))は0.5から5の範囲、より好ましくは1から4、最も好ましくは1.5から3.5である。

【0023】本発明の酸化物を負極活物質の前駆体として用いた場合、「リチウムを挿入してもそれぞれの金属(リチウムとの合金)まで還元されていない」ことを発見した。それは、(1)透過型電子顕微鏡観察による金属の析出(とくに、デンドライトの析出)がないこと、(2)金属を介したリチウム挿入/放出の電位が酸化物のそれと異なっていること、また、(3) SnO では、リチウム挿入に対する放出の損失は約1当量であったので、金属錫が発生する場合の2当量損失とは一致しないことなどから、推論できる。酸化物の電位は、現在用いられている焼成炭素質化合物のそれと類似しており、焼成炭素質化合物と同じく、単なるイオン結合でもなく、また単なる金属結合でもない状態になっているものと推測される。従って、本発明が従来のリチウム合金とは明らかに異なる発明であるといえる。

【0024】本発明の酸化物(前駆体)は、結晶構造を持っているが、リチウムを挿入していくと結晶性が低下して、非晶質性になっていく。従って、負極活物質として可逆的に酸化還元している構造は非晶質性が高い化合物と推定される。従って、本発明の酸化物(前駆体)は結晶構造でも、非晶質構造でもまたそれらの混合した構造でもよい。

【0025】本発明に併せて用いることができる負極活物質としては、リチウム金属、リチウム合金、Al-Mg、Al-Sn、Al-In、Al-Cdなどやリチウムイオンまたはリチウム金属を吸蔵・放出できる焼成炭素質化合物があげられる。上記リチウム金属やリチウム合金の併用目的は、リチウムを電池内で挿入させるためのものであり、電池反応として、リチウム金属などの溶解・析出反応を利用するものではない。

【0026】電極合剤には、導電剤や結着剤やフィラーなどを添加することができる。導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀など）粉、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体などの導電性材料を1種またはこれらの混合物として含ませることができる。黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましい。その添加量は、特に限定されないが、1〜50重量%が好ましく、特に2〜30重量%が好ましい。カーボンや黒鉛では、2〜15重量%が特に好ましい。また、SnO₂にSbをドーピングさせたように、活物質の前駆体に電子導電性を持たせた場合には、上記導電剤を減らすことができる。例えば、0〜10重量%の添加が好ましい。

【0027】結着剤には、通常、でんぷん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキッドなどの多糖類、熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマーなどが1種またはこれらの混合物として用いられる。また、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。その結着剤の添加量は、特に限定されないが、1〜50重量%が好ましく、特に2〜30重量%が好ましい。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でもよい。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0〜30重量%が好ましい。

【0028】電解質としては、有機溶媒として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチrolacton、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフ

ラン、ジメチルスルフォキッド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、1, 3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒の少なくとも1種以上を混合した溶媒とその溶媒に溶けるリチウム塩、例えば、LiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiB₁₀Cl₁₀、低級脂肪族カルボン酸リチウム、LiAlCl₄、LiCl、LiBr、LiI、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどの1種以上の塩から構成されている。なかでも、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンおよび/あるいはジエチルカーボネートの混合液にLiCF₃SO₃、LiClO₄、LiBF₄および/あるいはLiPF₆を含む電解質が好ましい。

【0029】特に、少なくともエチレンカーボネートとLiPF₆を含むことが好ましい。これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極活物質の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。溶媒の体積比率は、特に限定されないが、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートあるいはブチレンカーボネート対1, 2-ジメトキシエタンおよび/あるいはジエチルカーボネートの混合液の場合、0.4/0.6〜0.6/0.4（エチレンカーボネートとブチレンカーボネートを両用するときの混合比率は0.4/0.6〜0.6/0.4、また1, 2-ジメトキシエタンとジエチルカーボネートを両用するときの混合比率は0.4/0.6〜0.6/0.4）が好ましい。支持電解質の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2〜3モルが好ましい。

【0030】また、電解液の他に次の様な固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、Liの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、Li₃N、LiI、Li₅Ni₂、Li₃N-LiI-LiOH、LiSiO₄、LiSiO₄-LiI-LiOH、xLi₃PO₄-(1-x)Li₄SiO₄、Li₂SiS₃、硫化リン化合物などが有効である。有機固体電解質では、ポリエチレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物、リン酸エステルポリマーが有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある。また、無機と有機固体電解質を

併用する方法も知られている。

【0031】セパレーターは、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を持つ、絶縁性の薄膜である。セパレーターの材質はポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス繊維、ポリエチレン、アルミナ繊維、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ナイロン等である。これらのなかで耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレン、ポリエチレンが好ましく、中でもポリプロピレンが最も好ましい。セパレーターの形状は、微孔性シート状、不織布状、織布状等が用いられる。これらのなかで微孔性シート状が好ましい。微孔性セパレーターの空孔率(ASTM D2873による値)は好ましくは空孔率35パーセントから40パーセント、より好ましくは空孔率37パーセントから39パーセントである。該微孔性セパレーターの孔径(SEMにより観察)は、好ましくは、長径で最大孔径0.05ミクロンから0.15ミクロン、短径で最大0.01ミクロンから0.07ミクロンである。より好ましくは、長径で最大孔径0.1ミクロンから0.14ミクロン、短径で最大0.03ミクロンから0.06ミクロンである。また該セパレーターの厚みは25ミクロン前後、20ミクロンから30ミクロンが好ましい。また該セパレーターの他の物性値は、空気透過抵抗(ASTM D-726による値)は25から60sec/10ml、収縮率(ASTM D-1204、摂氏90度60分の値)5パーセント未満、引っ張り強さ(ASTM D-882)MD値が1055キログラム/平方センチメートル程度、TD値が84キログラム/平方センチメートル程度が好ましい。また、該セパレーターは複数枚貼り合わせて使用すると本発明の効果が際立って得られる。その場合の貼り合わせ枚数は2枚が最も好ましい。また、セパレーターは必要に応じてグロー放電処理、コロナ放電処理、プラズマ放電処理などを実施される。またセパレーターには必要に応じてPEO系イオン伝導性膜を設けても良い。またセパレーターには必要に応じて界面活性剤を含ませても良い。

【0032】またサイクル性、過放電適性、過充電適性など、電池の諸特性を改善するため、電池内部には以下の成分を必要に応じて1種以上電解液または電極中に添加してもよい。リン酸またはその塩、ポリリン酸またはその塩、メタリン酸またはその塩、ポリ珪酸またはその塩、カルシウム塩、亜鉛塩、アルミニウム塩、クロム酸またはその塩、硝酸またはその塩、モリブデン酸またはその塩、ヴァナジウム酸またはその塩、フェロシアン塩、過テクネチウム酸またはその塩、シアン塩、アセチレン、プロパルギルアルコール、ヒドロキシヘキシン、メチルヒドロキシベンチン、アルキルアミン、アルケニルアミン、アルキルアンモニウム塩、シクロヘキシルアミン、アニリン、アニリン誘導体、ベンゾニトリル、ホモピペラジン、2-ヒドロキシ3-(2-アルキルアミ

ドエチルアミノ)プロパン-1-トリエチルアンモニウムヒドロキッド、アルキルメルカプタン、ジアルキルスルフィド、チオグリコール酸、L-システイン、L-メチオニン、チオ尿素、チオ尿素誘導体、シアノグアニジン-ホルムアルデヒド縮重合体、ジベンジルスルホキシド、アルキルキサンテート、アクリルアミド、芳香族アルデヒド、ジアミノ安息香酸、

【0033】フラン、フラン誘導体、ピロール誘導体、チオフェン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、アクリジン、メトキシフェニルスルホピリジニウムクロリド、インドール、チミン、メルカプトベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、メルカプトベンゾオキサゾール、ベンゾトリアゾールまたはその誘導体、プリン、トリフェニルテトラゾリウムクロリド、ウロトロピン、ジフェニルフェナントロリン、テトラブチルホスホニウム、アルキルアミン、エナミン、ヒドラジン誘導体、ハロ酢酸、単糖類、クペロン、キノリン誘導体、ピリジン誘導体、ニトロソナフトール、テトラフェニルホスホニウムプロマイド、ベンゼンアルソン酸、ドデシルメルカプタン、ピペラジン、トリアゾール、エチレンジアミン、ポリアミン類、アミノエタノール、トリエタノールアミン誘導体、システイン、グルコナート、ビグアニド、ホスホン酸類、モルホリン類、アミノベンズアルデヒド、クペロン、ピリジン、イミダゾリン類、ベンズイミダゾール類、ベンジルアンモニウムN-ベンジルカーバメイト、サリチルアルドキシム、フェノール誘導体、ゼラチンなど。

【0034】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。(特開昭48-36, 632)また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。(特開昭59-134, 567)

【0035】また、正極や負極の合剤には電解液あるいは電解質を含ませることができる。例えば、前記イオン導電性ポリマーやニトロメタン(特開昭48-36, 633)、電解液(特開昭57-124, 870)を含ませる方法が知られている。

【0036】また、正極活物質の表面を改質することができる。例えば、金属酸化物の表面をエステル化剤により処理(特開昭55-163, 779)したり、キレート化剤で処理(特開昭55-163, 780)、導電性高分子(特開昭58-163, 188、同59-14, 274)、ポリエチレンオキサライドなど(特開昭60-97, 561)により処理することが挙げられる。また、負極活物質の表面を改質することもできる。例えば、イオン導電性ポリマーやポリアセチレン層を設ける(特開昭58-111, 276)、あるいはLiCl(特開昭58-142, 771)などにより処理することが挙げられる。

【0037】電極活物質の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、A1-Cd合金などが用いられる。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。形状は、

10 フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500 μ mのものが用いられる。

【0038】電極合剤の塗布は一般的な方式が用いられる。例えば、リバースロール方式、ダイレクトロール方式、ブレード方式、ナイフ方式、エクストルージョン方式、スライドホッパー方式、カーテン方式、グラビア方式、パー方式、ディップ方式、スクイーズ方式が用いられる。そのなかでは、好ましくは、ブレード方式、ナイフ方式、エクストルージョン方式が用いられる。塗布は支持体の搬送速度毎分0.1メートルから毎分100メートルの範囲で実施され、電極合剤の物性、乾燥能力に応じて適宜方式を選定することにより、良好な塗布面の状態を得ることができる。塗布は平方ミリメートル当たりの張力0.1キログラム重から100キログラム重の範囲で実施され、支持体の耐力、ばたつき、カールなどで適宜選択される。支持体がアルミニウムの場合、平方ミリメートル当たりの張力1キログラム重から20キログラム重の範囲が好ましく、中でも平方ミリメートル当たりの張力2.5キログラム重から10キログラム重の範囲特に好ましい。支持体が銅またはニッケルまたはステンレス鋼の場合、平方ミリメートル当たりの張力2キログラム重から50キログラム重の範囲が好ましく、中でも平方ミリメートル当たりの張力2.5キログラム重から25キログラム重の範囲が特に好ましい。塗布層の厚み、長さや幅は電池の大きさにより決められるが、塗布層の厚みは乾燥後圧縮された状態で1ミクロンから2000ミクロンが特に好ましい。

【0039】塗布されたシート状の電極は、電極合剤中に溶媒が残存する場合、必要に応じて乾燥工程を設けその溶媒を取り除くことが行われる。乾燥の方法としては一般の方法が用いられるが、特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、マイクロ波、低湿度風、誘電過熱などを単独あるいは組み合わせで実施することができる。乾燥温度は摂氏20度から摂氏350度が好ましい。中でも摂氏40度から摂氏200度がより好ましい。風を用いる場合、風速毎秒0.1メートルから100メートルの範囲が好ましく、なかでも風速毎秒1メートルから3

0メートルの範囲がより好ましい。乾燥は平方ミリメートル当たりの張力0.1キログラム重から100キログラム重の範囲で実施され、支持体の耐力、ばたつき、カールなどで適宜選択される。支持体がアルミニウムの場合、平方ミリメートル当たりの張力1キログラム重から20キログラム重の範囲が好ましく、中でも平方ミリメートル当たりの張力2.5キログラム重から10キログラム重の範囲が特に好ましい。支持体が銅またはニッケルまたはステンレス鋼の場合、平方ミリメートル当たりの張力2キログラム重から50キログラム重の範囲が好ましく、中でも平方ミリメートル当たりの張力2.5キログラム重から25キログラム重の範囲が特に好ましい。

【0040】電極シートは必要な形状に裁断して用いられる。裁断される正極と負極の幅の関係は、好ましくは0.2ミリメートル以上5ミリメートル以下の範囲で正極の幅より負極が広いこと、より好ましくは0.5ミリメートル以上4ミリメートル以下の範囲で正極の幅より負極が広いことである。裁断の方法として、慣用剪断法、精密打抜法、バリなし剪断法、平押し法、上下抜き法、バリ片寄せ打抜法などが用いられる。電極シート（正極および又は負極）切断面は最も好ましくはバリ（切断時に生じる被切断材突起の総称）が全く出ないよう切断されることであるが、多少のバリ発生は許容される。この場合、バリの電極厚方向の長さは好ましくは電極厚の0パーセントから50パーセント、より好ましくは電極厚の5パーセントから25パーセントである。裁断は平方ミリメートル当たりの張力0.1キログラム重から100キログラム重の範囲で実施され、支持体の耐力、ばたつき、カールなどで適宜選択される。支持体がアルミニウムの場合、平方ミリメートル当たりの張力1キログラム重から20キログラム重の範囲が好ましく、中でも平方ミリメートル当たりの張力2.5キログラム重から10キログラム重の範囲が特に好ましい。支持体が銅またはニッケルまたはステンレス鋼の場合、平方ミリメートル当たりの張力2キログラム重から50キログラム重の範囲が好ましく、中でも平方ミリメートル当たりの張力2.5キログラム重から25キログラム重の範囲が特に好ましい。

40 【0041】シート状の電極は、電極合剤中に水が残存する場合、必要に応じて脱水工程を設けその水を取り除くことが行われる。脱水の方法としては一般の方法が用いられるが、特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、マイクロ波、低湿度風、誘電過熱などを単独あるいは組み合わせで実施することができる。乾燥温度は摂氏20度から摂氏350度が好ましい。中でも摂氏100度から摂氏250度がより好ましい。脱水は平方ミリメートル当たりの張力0.1キログラム重から100キログラム重の範囲で実施され、支持体の耐力、ばたつき、カールなどで適宜選択される。支持体がアルミニウムの場合

合、平方ミリメートル当たりの張力1キログラム重から20キログラム重の範囲が好ましく、中でも平方ミリメートル当たりの張力2.5キログラム重から10キログラム重の範囲が特に好ましい。支持体が銅またはニッケルまたはステンレス鋼の場合、平方ミリメートル当たりの張力2キログラム重から50キログラム重の範囲が好ましく、中でも平方ミリメートル当たりの張力2.5キログラム重から25キログラム重の範囲が特に好ましい。電極合剤中に残存する水の量を含水量と呼ぶことにすると、含水量は電池全体で2000ppm以下が好ましい。電極合剤中では500ppm以下が好ましく、2000ppm以下がより好ましい。

【0042】負極の電極シートには必要に応じてシート状態で充電が行われる。これは電解液中に負極の電極シートとリチウムまたはリチウムを放出できる物質を浸漬し、該負極の電極シートの電位を該リチウムまたはリチウムを放出できる物質に対し卑に保つことで実施される。

【0043】電極シートには必要に応じてリードタブが設けられる。リードタブの材質として、正極の電極シート用にはアルミニウム、ニッケル、チタン、ステンレス鋼またはこれらの合金、負極の電極シート用には銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼またはこれらの合金が用いられる。これらの中で、正極の電極シート用にはアルミニウム、負極の電極シート用にはニッケル、銅が好ましい。リードタブの形状はリボン状が一般的だが、タブの一方に電極体（後述）直径程度の円形部分（さらに必要なら大小穴、切れ込み等をあけ、電極体と接する部分を切り立たせる）を設け、該円形部を電極体の上面または下面に溶接等で取り付けそれぞれ複数箇所から電気を導き出すことも可能である。この場合、一方の電極支持体の耳部が上面に、他方の電極支持体の耳部が下面にすることが必要である。また、すくなくとも一方の電極支持体の耳部が上面または下面にある場合、これに少なくとも1カ所、場合によっては複数箇所集電部材を接触させて電気を導き出すことも可能である。

【0044】リードタブの取り付け位置は、正極の電極シートの場合、巻回時最も内側になる部分、負極の電極シートの場合、巻回時最も外側になる部分が好ましい。また、必要なら適当な間隔を空けて2本またはそれ以上取り付けても良い。取り付け方法としては、直流抵抗溶接、交流抵抗溶接、圧接、レーザー溶接、超音波溶接などがある。

【0045】上記リードタブには必要に応じて絶縁テープが貼付される。絶縁テープの材質としては、基材はアラミド繊維、ポリイミド、平面紙、カプトン、超高分子量ポリエチレン、テフロン、ポリエステル、硬質塩化ビニル、ポリウレタン、ビニール、不織布、薄葉紙、紙、アクリルフォーム、ウレタンフォーム、エラストマフォーム、クレープ紙、ポリオレフィン、ポリプロピレン、

ポリエチレン、ガラスクロス、アルミナクロス等のうちから1種以上、粘着剤としては、シリコン系、アクリル系、エポキシ系、ゴム系から1種以上が用いられる。これらの中で、基材がカプトン、粘着剤がシリコン系のテープ、基材がアラミド繊維、粘着剤がシリコン系のテープ、基材がポリイミド、粘着剤がアクリル系のテープが好ましい。テープの形状は適宜選択される。リードタブがリボン状の場合、該リボンの幅より少し広いテープを片面または両面に貼り付けても良いし、該リボン幅と等しい幅のテープを片面または両面に貼り付けても良いし、該リボンをテープで包んでも良い。該包みかたは、該リボンの幅の2倍以上の幅のテープで包んでも良いし、細長いテープで該リボンを螺旋状に包んでも良い。

【0046】必要に応じて巻芯を用いることができる。巻芯の材質は、ステンレス鋼（SUS304、SUS301、SUS316、SUS430等）、アルミニウム、チタン、ニッケル、銅、ニッケルメッキ鉄、またはそれらの合金、ガラス、アルミナ、セラミック、粘土、プラスチック、アラミド繊維、ポリイミド、紙、カプトン、超高分子量ポリエチレン、テフロン、ポリエステル、硬質塩化ビニル、ポリウレタン、ビニール、アクリルフォーム、ウレタンフォーム、エラストマフォーム、クレープ紙、ポリオレフィン、ポリプロピレン、ポリエチレン等が用いられる。巻芯の形状は、中空筒状で断面O文字状のもの、中空筒状でかつ一部が切れた断面C文字状のもの、棒状のもの、多孔質のものなどが使用できる。また、該巻芯形状は、両端に角がなく丸みを帯びたもの、両端近傍から端部にかけて外径が小さくなっているもの等が好まれる。また、該巻芯は、電極巻回の始めから使用されても良いし、電極巻回後に挿入されても良いし、電極体を電池缶に挿入した後に挿入されても良い。

【0047】電極の巻回は公知の電解コンデンサー電極の巻回に準じて実施することができる。巻回は巻回体外側に位置するシートから順に書くと、外側セパレーター、外側電極、内側セパレーター、内側電極の順に重ねられて実施される。外側電極が負極、内側電極が正極でも良いし、その逆でも良い。電池缶が負極端子を兼ねる場合外側電極を負極、内側電極を正極とするのが好ましい。外側セパレーターと内側セパレーターは巻始部付近で連続していても良いし、独立していても良い。また外側セパレーターと内側セパレーターは封筒状に周辺で連続していても良い。巻回の巻き始めは、セパレーターを巻芯に固定して巻芯を回転する方法、セパレーターを巻芯に挟んで（巻芯はセパレーターを挟めるよう割形となっている）巻芯を回転する方法、正極、あるいは負極の支持体を巻芯に固定して巻芯を回転する方法などがある。セパレーターは適当な力で引っ張られると良い。セパレーターの引っ張りテンションは好ましくは100グラム重から10キログラム重、より好ましくは200グ

ラム重から2キログラム重である。該テンションは巻回中一定に制御しても良いし、巻始めから巻終わりにかけて連続的に大きくしても良いし、巻始めから巻終わりにかけて連続的に小さくしても良い。巻回の回転速度は毎分20回転から毎分3000回転の範囲が好ましい。中でも毎分30回転から毎分300回転の範囲がより好ましい。巻回の回転速度は巻回中一定に制御しても良いし、巻始めから巻終わりにかけて連続的に大きくしても良いし、巻始めから巻終わりにかけて連続的に小さくしても良い。

【0048】巻回された電極体は必要に応じて巻止テープを貼付される。巻止めテープの材質としては、基材はアラミド繊維、ポリイミド、平面紙、カプトン、超高分子量ポリエチレン、テフロン、ポリエステル、硬質塩化ビニル、ポリウレタン、ビニール、不織布、薄葉紙、紙、アクリルフォーム、ウレタンフォーム、エラストマフォーム、クレープ紙、ポリオレフィン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ガラスクロス、アルミナクロス等、粘着剤としては、シリコン系、アクリル系、エポキシ系、ゴム系が用いられる。これらの中で、基材がカプトン、粘着剤がシリコン系のテープ、基材がアラミド繊維、粘着剤がシリコン系のテープ、基材がポリイミド、粘着剤がアクリル系のテープが好ましい。また巻止テープは、電極体の外周の一部に貼付されても良いし、電極体外周の全周にわたって貼付されてもよいし、場合によっては、前記負極リードタブ部分を残してほぼ全周に貼付されてもよい。また巻止テープは、電極体の長さの一部の幅でも良いし、電極体の長さの全長の同幅でもよい。

【0049】前記電極体は電池缶に収納される。電池缶の材質は、ニッケルメッキ鉄板、ステンレス鋼（SUS304、SUS304L、SUS304N、SUS316、SUS316L、SUS430、SUS444等）、ニッケルメッキステンレス鋼（同）、アルミニウムまたはアルミニウム合金、ニッケル、銅、チタン等である。

【0050】電極体と電池缶底の間、かつ又は、電極体と電池蓋の間には必要に応じて絶縁板が設けられる。絶縁板の材質としては、アラミド繊維、ポリイミド、平面紙、カプトン、超高分子量ポリエチレン、テフロン、ポリエステル、硬質塩化ビニル、ポリウレタン、ビニール、不織布、薄葉紙、紙、アクリルフォーム、ウレタンフォーム、エラストマフォーム、クレープ紙、ポリオレフィン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ナイロン、ガラスクロス、アルミナクロス等が用いられる。絶縁板は必要なら多孔質でも良い。

【0051】電池缶に電極体を挿入するには巻止テープを電極体に付けたまま挿入する方法、巻止テープを剥ぎ取って挿入する方法、電池缶を規定の太さより50から500ミクロン太めに作っておき電極体挿入後の適当な

段階で電池缶を絞って規定の太さにする方法等がある。巻止テープを電極体に付けたまま挿入するには電極体の挿入先端形状が乱れないよう巻止テープが少なくとも該先端付近を十分覆っていることが好ましい。またリードタブが外周付近にある場合、リードタブ部分を避けて巻止テープが巻かれていると、電極体断面が新円に近づき、挿入がたやすい。電極体の挿入後、リードタブのうち一方の電極の支持体と接続されているものを電池缶の底部内側に溶接すると良い。取り付け方法としては、直流抵抗溶接、交流抵抗溶接、圧接、レーザー溶接、超音波溶接などがある。

【0052】電極体等を挿入した電池缶は、その開口部付近の直径を少し細くして蓋やガasketを支えやすくすることができる（この細い部分をビード、この操作をビーディングと言う）。ビードは電池缶を回転させながら側面から円盤状ローラーで押して設けられる。このとき、電池缶開口部端を内側から適当に押して支えるといい。また、電池缶を上下から押す場合もある。このほか、電池缶開口部付近の直径を予め太く作成しておいても良い。

【0053】電池缶開口部付近の内側、および又は、ガasketには必要に応じてシール剤を塗布することができる。シール剤の材質としてはアスファルト、コールタール等のピッチ（瀝青物）、またはその混合物が好ましい。該混合物としては鉱物油、シリコンゴム、熱可塑性または熱硬化性樹脂（酢酸ビニル、あるいは、アタクチックポリプロピレン）、ゴムラテックス（スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、クロロブレンゴム、エチレンプロピレンゴムのいずれかあるいはこれらの混合物をカチオン界面活性剤とともに水に分散懸濁）、非シリコン系ゴム（天然ゴム（NR）、イソブレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、1,2-ポリブタジエン（1,2-BR）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、クロロブレンゴム（CR）、ニトリルゴム（NBR）、ブチルゴム（IIR）、エチレン-プロピレンゴム（EPM、EPDM）、クロロスルホン化ポリエチレン（CSM）、アクリルゴム（ACM、ANM））等があげられる。

【0054】これらのなかで該混合物としては非シリコン系ゴムが好ましい。さらにモンモリロン石群鉱物などの粘土鉱物を添加したものがより好ましい。シール剤は非極性有機溶媒に溶解し混合し、もし必要ならば不純物をろ過・沈降等で除去し、適切な粘度に調製した後塗布し、該有機溶媒を蒸発させてシール剤塗布膜を形成される。該有機溶媒としては具体的にはトルエン、キシレン、シクロヘキサン、ヘキサン、クロロホルム、ジクロロエタン、ジクロロメタン、等、又は、これらの混合物である。また、加熱により溶解・塗布しても良い。シール剤の塗布の方法は、缶、またはガasketまたは封口板を回転させながら塗布する方法と、シール剤が吐出す

るノズル先端を円形に回転させて塗布する方法がある。回転数は毎分1から6000回転が好ましく、なかでも毎分60から600回転がより好ましい。また回転軸は垂直の場合、45度から30度傾斜させる場合がある。シール剤を吐出させるノズルは、バルブ付きノズル、断面長方形のノズル、断面円形のノズル、先端扇形ノズル、先端曲面ノズルなどで、先端付近を撥液処理したもの、45度から30度傾斜させて取り付けしたもの等が用いられる。ノズルにシール剤を送るには、シール剤の液面を加圧気体で押す方法、重力による自然落下、しごき

ポンプ、フランジポンプ、注射器型ポンプ、ギアポンプ、ロータリーポンプ、モノポンプ、毛管浸透等が用いられる。

【0055】電池内部に残す気相（空気、アルゴン、電解液蒸気などで満たされ、液体、固体を含まない部分）の体積は電池内部の容積の0.1から30%が好ましく、中でも0.2%から5%がより好ましい。

【0056】ガスケットの材質は、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ナイロン樹脂が一般的である。樹脂水分透過係数（単位：立方センチメートル・センチメートル／平方センチメートル・秒・パスカル）は好ましくは200以下、より好ましくは100以下、最も好ましくは80以下である。ポリプロピレンとしてはホモポリマー、ブロック共重合体、ランダム共重合体等が用いられ、フィラーを添加するなどして強度を高める場合がある。共重合体ではエチレン等が用いられる。また、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンゴムの混合体を用いる場合、結晶核剤を加えて結晶化度50から70%にする場合がある。また、メルトフローレート0.5から50（グラム／10分）、引っ張り強度150から800（キログラム重／平方センチメートル）、伸び率10から1000（%）、曲げ弾性率5000から30000（キログラム重／平方センチメートル）、ロックウェル強度50から200（Rスケール）、ビカット軟化点80から200（摂氏温度）、熱変形温度50から150（摂氏温度）、アイゾット衝撃強度1から50（キログラム重・センチメートル／平方センチメートル）、圧縮弾性率2000から18000（キログラム重／平方センチメートル）、圧縮強度150から1200（キログラム重／平方センチメートル）が好ましい。ガスケット表面はグロー処理、プラズマ処理、コロナ処理などを施してもよい。またガスケットは使用前に摂氏50度から200度の範囲で10分から100時間、熱処理してもよい。

【0057】封口板及びまたはキャップの材質はステンレス鋼（SUS201、（以下SUSを略す）202、301、301J1、302、302B、404、304L、304N1、304N、2304LN、305、309S、310S、316、316L、316N、316LN、316J1、316J1L、317、317

L、317J1、321、347、XM15J1、329J1、329J2L、405、410L、429、430、430LX、434、436L、444、447J1、XM27、403、410、410S、420J1、420J2、429J1、440A、631）、アルミニウムまたはその合金（JIS呼称：1N99、1N90、1085、1080、1070、1060、1050、1230、1N30、1100、1200、1N00、2011、2014、2017、2117、2018、2218、2618、2219、2024、2025、2N01、3003、3203、3004、3104、3005、3105、4032、5005、5052、5652、5154、5254、5056、5082、5182、5083、5086、5N01、5N02、6101、6003、6151、6061、6N01、6063、7003、7N01、7050、7072、7075）、チタンまたはその合金（JIS1種、同2種、同3種、Ti-0.15Pd、Ti-0.3Mo-0.8Ni、Ti-5Ta等）、ニッケルまたはその合金、銅またはその合金、モネル、インコネル、ハステロイ、ニッケルメッキ鉄などである。

【0058】封口板とキャップの間、及びまたは、電池缶の一部、及びまたは、ガスケットに安全弁機構を設けることが好ましい。安全弁の例としては、可撓性薄膜型安全弁（実公昭59-15398）、圧力調節弁型安全弁（特開昭51-75930の従来技術に記載の弁、特開平4-328241の弁）、防爆型ガスケット（特開平2-117063）、薄膜貼付型安全弁（特開平1-151152）、缶底薄肉型安全弁（特開昭63-285858）、ボール閉塞型安全弁（特開昭63-32852）、封口板可撓型安全弁（特開平2-288063）、隙間型安全弁（特開昭60-230353）、平板状安全弁（特開昭63-81761）、カップ状安全弁（特開昭61-188853）、渦巻型安全弁（特開昭49-50434）、袋型安全弁（特開平2-139850）などである。これらの中で、圧力調節弁型安全弁、可撓性薄膜型安全弁、封口板可撓型安全弁が好ましい。

【0059】本発明の電池の内部、及びまたは、キャップ部分、及びまたは、缶底部分、及びまたは、外部の導電接続部分には、PTC素子、及びまたは、温度ヒューズ、及びまたは、ヒューズ、及びまたは、電流遮断素子などの安全素子をそなえることができる。

【0060】本発明の電池の封口の方法には幾つか種類がある。その一つは、一方の端子を兼ねる金属缶と他方の端子を兼ねる金属フタまたは金属ピンとの間に絶縁性封口体を配置するもので、この方法では、通常、金属缶、絶縁性封口体、フタまたはピンを重ねたのち、金属缶開口部（あるいはピンの一方）に力を加えて絶縁性封口体を押圧する側への塑性変形を施す事（クリンプ封

口、カシメ封口と呼ばれる)で封口される。封口方法の別の一つは、絶縁を取るためにハーメチックシールを用いる方法である。この方法では、通常フタにハーメチックシールが組み込まれるため、フタの中心と外側で絶縁が取られており、フタの周辺と金属缶との接合には必ずしも絶縁性封口体を必要としない。またこの場合、フタの周辺の接合には、抵抗溶接、レーザー溶接などを用いてもよい。

【0061】本発明の電池は必要ならば封口後、または封口前、または封口中に電池缶を絞って直径を小さくしても良い。さらに具体的には、電池缶の直径を出来上がりの寸法より50ミクロンから300ミクロン大きく設定しておき、封口後、絞って規定の直径にしても良い。

【0062】本発明の電池は必要ならば封口後、キャップの周辺に絶縁板または絶縁塗料層を設けると良い。

【0063】構成する部材(正極集電体、負極集電体、正極リードタブ、負極リードタブ、セパレーター、巻芯、絶縁板、ガasket、電池缶、封口板、キャップ、安全弁、安全素子など)は、必要ならば洗浄及びまたは乾燥して使用される。洗浄は水、フロン、アセトン、アルコールなどを用いるとよい。また洗浄には超音波を用いるとよい。乾燥は摂氏30度から摂氏100度の温風を吹き付ける、または、減圧にするなどして実施される。場合によっては、遠赤外線、マイクロ波などの放射線を照射しても良い。

【0064】構成する部材(巻芯、絶縁板、ガasket、電池缶、封口板、キャップ、安全弁など)は、必要ならばサイズの公差、円筒度、真円度、真直度、平行度などを検査・選別し、また必要に応じてサイズの公差、円筒度、真円度、真直度、平行度などが一定の範囲となるよう製作したものをを用いるとよい。サイズの公差は好ましくは0.1ミリメートル以内、より好ましくは0.03ミリメートル以内、円筒度は好ましくは0.1ミリメートル以内、より好ましくは0.03ミリメートル以内、真円度は好ましくは0.1ミリメートル以内、より好ましくは0.03ミリメートル以内、真直度は好ましくは0.1ミリメートル以内、より好ましくは0.03ミリメートル以内、平行度は好ましくは0.1ミリメートル以内、より好ましくは0.03ミリメートル以内である。

【0065】封口した本発明の電池は必要に応じて洗浄及びまたは乾燥される。洗浄は水、フロン、アセトン、アルコールなどを用いるとよい。また洗浄には超音波を用いるとよい。乾燥は摂氏30度から摂氏100度の温風を吹き付ける、または、減圧にするなどして実施される。場合によっては、遠赤外線、マイクロ波などの放射線を照射しても良い。また洗浄後に遠心力や強風を及ぼし洗浄溶媒滴を飛ばしてもよい。

【0066】本発明の電池は必要に応じて後処理される。回路電圧測定、内部抵抗測定、充電、放電、摂氏2

0度から90度で1時間から30日の間熱処理、容量選別、回路電圧選別、内部抵抗選別などを、単独または組み合わせて実施することができる。

【0067】本発明の電池は必要に応じて外装材で被覆される。外装材としては、熱収縮チューブ、粘着テープ、紙、布、塗料、プラスチックケースなどがある。また、外装または、電池パックの少なくとも一部に、熱で変色する部分を設け、使用中の熱履歴がわかるようにしてもよい。

【0068】本発明の電池は必要に応じて1本または複数本を直列または並列に組み電池パックに収納される。複数本としては3本直列、2本直列、4本直列、5本直列、6本直列、3本並列、2本並列、4本並列、5本並列、6本並列など。またこの電池パックにはPTC素子、及びまたは、温度ヒューズ、及びまたは、ヒューズ、及びまたは、電流遮断素子などの安全素子の他、安全回路(各単電池及びまたは組電池全体の電圧、温度、電流などをモニターし、必要なら電流を遮断する機能を有する回路)を設けても良い。また電池パックには組電池全体の正極端子、組電池全体の負極端子以外に、各単電池の正極端子、各単電池の負極端子、各単電池の温度検出端子、組電池全体の温度検出端子、組電池全体の電流検出端子、各単電池の圧力検出端子などの、少なくとも1種以上を外部端子として設けることができる。またこの外部端子の代わりに、該外部端子によって伝えようとする情報を含んだ信号を内部で発生させ、該信号を外部で受信しても良い。該信号には電磁波を用いるのが好ましく、該信号の伝達路は組電池全体の正極端子または組電池全体の負極端子を用いることが好ましい。また電池パックには、電圧変換回路(DC-DCコンバータ等)を内蔵してもよい。また各単電池の接続はリード板を溶接などで強固に固定して行っても良いし、ソケットなどで容易に着脱できるように固定しても良い。また、接続の順番は一定でもよいし、必要ならば、充電時と放電時とで並列にしたり直列にしたりできるようにスイッチ素子で切り替えられ可能に作ってもよい。さらには、電池パックに電池残存容量、充電の有無し、使用回数などの表示機能を設けても良い。

【0069】本発明の電池は単電池または組電池で充電される。単電池の充電は、一定の電流、たとえば500ミリアンペアで充電し一定の電圧、例えば4.3ボルトで停止しても良いし、該一定の電圧までは該一定の電流で充電し、該一定の電圧に到達したのちは該一定の電圧を保ちながら充電電流を徐々に小さくし、特定の電流値または特定の時間経過後に停止しても良い。組電池での充電は、一定の電流、たとえば500ミリアンペアで充電し一定の電圧、例えば4.3ボルトで停止しても良いし、該一定の電圧までは該一定の電流で充電し、該一定の電圧に到達したのちは該一定の電圧を保ちながら充電電流を徐々に小さくし、特定の電流値または特定の時間

経過後に停止しても良い。この場合、端子や信号によって得られる電池パック内部の状況に応じて充電を制御しても良い。

【0070】本発明の非水二次電池の用途には、特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、カラーノートパソコン、白黒ノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケット（パームトップ）パソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、電動工具、電子手帳、電卓、メモリーカード、テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、アイロン、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

【0071】

【実施例】以下に具体例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明するが発明の主旨を越えない限り本発明は実施例に限定されるものではない。

（正極活物質合成例）炭酸リチウムと酸化コバルト（ Co_3O_4 、 CoO 混合原料、平均粒径 $4.2\mu\text{m}$ ）をリチウムとコバルトの原子比が $1:1$ になるように混合した。この混合剤の密度は $0.75\text{g}/\text{cm}^3$ であった。これを空气中で 750°C で3時間焼成した後さらに 900°C で6時間焼成し LiCoO_2 （化合物1-A）を得た。これを高速気流衝撃法で粉碎したところ平均粒径は $8.6\mu\text{m}$ 、比表面積は $0.45\text{m}^2/\text{g}$ 、全体積中粒径 $3\sim 15\mu\text{m}$ のものが占める体積は 87% であった。また、 $1\mu\text{m}$ 以下の物、 $25\mu\text{m}$ 以上の物は観察されなかった。粒径および体積は回折式粒度分布測定装置（堀場製作所LA500）で測定した。また、X線回折において Co_3O_4 は見られなかった。またFT-IRからは Li_2CO_3 は観察されなかった。同様の方法で、それぞれ化学量論量の原料を混合、焼成、粉碎し、それぞれ $\text{Li}_{0.97}\text{CoO}_2$ （化合物1-B）、 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ （化合物1-C）、 $\text{LiCo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$ （化合物1-D）、 $\text{LiCo}_{0.98}\text{V}_{0.02}\text{O}_2$ （化合物1-E）、

$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_2$ （化合物1-F）、 $\text{LiCo}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ （化合物1-G）、 $\text{LiCo}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ （化合物1-H）、 $\text{LiCo}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ （化合物1-I）、 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ （化合物1-J）、 $\text{LiCo}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_2$ （化合物1-K）、 $\text{LiCo}_{0.97}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_2$ （化合物1-L）（ここで $z=1.7\sim 2.3$ ）にして表1に示すものを焼成した。表1に示す略号は、（a）本発明の正極活物質、（b）平均粒径（ μm ）、（c）全体積中粒径 $3\sim 15\mu\text{m}$ のものが占める体積（%）、（d）全体積中粒径 $3\mu\text{m}$ 以下のものが占める体積（%）、（e）全体積中粒径 $25\mu\text{m}$ 以上のものが占める体積（%）の様に表す。同様の方法で、それぞれ化学量論量の原料を混合、焼成、粉碎し、それぞれ $\text{Li}_{0.97}\text{CoO}_2$ （化合物1-B）、 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ （化合物1-C）、 $\text{LiCo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$ （化合物1-D）、 $\text{LiCo}_{0.98}\text{V}_{0.02}\text{O}_2$ （化合物1-E）、 $\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_2$ （化合物1-F）、 $\text{LiCo}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ （化合物1-G）、 $\text{LiCo}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ （化合物1-H）、 $\text{LiCo}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ （化合物1-I）、 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ （化合物1-J）、 $\text{LiCo}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_2$ （化合物1-K）、 $\text{LiCo}_{0.97}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_2$ （化合物1-L）（ここで $z=1.7\sim 2.3$ ）にして表1に示すものを焼成した。

【0072】（比較用正極活物質合成例）炭酸リチウムと炭酸コバルトをリチウムとコバルトの原子比が $1:1$ になるように混合し、これを空气中で 750°C で8時間焼成し LiCoO_2 （化合物R-1）を得た。炭酸リチウムと炭酸コバルトをリチウムとコバルトの原子比が $1:1$ になるように混合し、これを空气中で 900°C で8時間焼成し LiCoO_2 （化合物R-2）を得た。炭酸リチウムと炭酸コバルトと五酸化バナジウムをリチウムとコバルトとバナジウムの原子比が $1:0.68:0.32$ になるように混合し、これを空气中で 900°C で8時間焼成し $\text{LiCo}_{0.68}\text{V}_{0.32}\text{O}_2$ （化合物R-3）を得た。表1に示す略号は、（a）本発明の正極活物質番号、（b）平均粒径（ μm ）、（c）比表面積（ m^2/g ）、（d）全体積中粒径 $3\sim 15\mu\text{m}$ のものが占める体積（%）、（e）全体積中粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のものが占める体積（%）、（f）全体積中粒径 $25\mu\text{m}$ 以上のものが占める体積（%）の様に表す。

【0073】

【表1】

表1

(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
1-A	8.8	0.45	87	0	0
1-B	5.5	0.67	87	0	0
1-C	4.4	0.78	85	0	0
1-D	5.7	0.59	82	0	0
1-E	6.8	0.44	88	0	0
1-F	3.4	1.52	76	2	0
1-G	5.8	0.48	80	0.4	0
1-H	6.4	0.46	85	0	0
1-I	7.3	0.35	88	0	0
1-J	8.2	0.23	87	0	0
1-K	7.6	0.09	85	0	0
1-L	7.1	0.13	84	0	0
R-1	2.2	3.22	70	8	0
R-2	15.8	0.02	72	0	8
R-3	8.5	0.55	68	4	2

【0074】表2～表4で示す略号は、(g)本発明の正極活物質、(l)本発明の負極活物質前駆体、(h)第1回目放電容量(円筒型電池体積1ml当たりmAh)、(i)リチウム放出平均電位(V)、(j)サイクル性(第1回目リチウム放出容量の80%になるサイクル数、(k)円筒型電池500個作製したときのショート率(%)の様に表す。SnO、GeO、PbO、PbO₂、Sb₂O₃、Bi₂O₃は市販品を使用した。SnO₂の合成法：SnCl₄とNaOHからSn(OH)₄を合成し、空气中で400℃4時間焼成してSnO₂を合成、乳鉢にて粉碎1次粒子の平均サイズは約0.05μm(ルチル構造)

SnSiO₃の合成法：SnOとSiO₂を混合しアルゴン雰囲気下1000℃で10時間焼成、ジェットミルにて粉碎、平均粒径5μmのSnSiO₃を得た。

Li₂SnO₃の合成法：SnOとLi₂CO₃をSn：Li=1：2になるように混合し空气中1000℃で12時間焼成、ジェットミルにて粉碎、平均粒径3μmのLi₂SnO₃を得た。

【0075】実施例1

負極活物質の前駆体として、SnOを用いて、それぞれを86重量%、鱗片状黒鉛6重量%、アセチレンブラック3重量%の割合で混合し、更に結着剤としてスチレン-ブタジエンゴムの水分散物を4重量%およびカルボキシメチルセルロース1重量%を加え、水を媒体として混練してスラリーを作製した。該スラリーを厚さ18μmの銅箔の両面に、エクストルージョン法により塗布し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成型し、所定の

幅、長さ切断して帯状の負極シートを作製した。負極シートの厚みは124μmであった。正極活物質として、1-Aを87重量%、鱗片状黒鉛6重量%、アセチレンブラック3重量%、さらに結着剤としてポリテトラフルオロエチレン水分散物3重量%とポリアクリル酸ナトリウム1重量%を加え、水を媒体として混練して得られたスラリーを厚さ20μmのアルミニウム箔の両面に上記と同じ方法で塗布、乾燥、プレス、切断した。そして、220μmの帯状正極シートを作製した。上記負極シートおよび正極シートのそれぞれ端部にそれぞれニッケル、アルミニウムのリード板をスポット溶接した後、露点-40℃以下の乾燥空气中で150℃2時間脱水乾燥した。さらに、脱水乾燥済み正極シート、微多孔性ポリプロピレンフィルムセパレーター(セルガード2400)、脱水乾燥済み負極シートおよびセパレーターの順で積層し、これを巻き込み機で渦巻き状に巻回した。

【0076】この巻回体を負極端子を兼ねる、ニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶に収納した。さらに、電解質として1mol/l LiPF₆(エチレンカーボネート、ブチレンカーボネートとジメチルカーボネートの2：2：6容量混合液)を電池缶に注入した。正極端子を有する電池蓋をガasketを介してかして円筒型電池を作製した。なお、正極端子は正極シートと、電池缶は負極シートとあらかじめリード端子により接続した。図2に円筒型電池の断面を示した。なお、充放電条件は、4.3～2.7V、1.25mA/cm²とした。その結果および1-Bから1-Lを正極活物質としたときの結果を表2に示す。

【0077】

【表2】

表2

No.	(g)	(h)	(i)	(j)	(k)
1	1-A	357	3.54	127	0
2	1-B	350	3.51	129	0
3	1-C	359	3.46	120	0
4	1-D	363	3.44	137	0
5	1-E	362	3.49	139	0
6	1-F	354	3.34	115	0
7	1-G	348	3.32	118	0
8	1-H	344	3.37	123	0
9	1-I	349	3.43	125	0
10	1-J	352	3.50	125	0
11	1-K	340	3.47	110	0
12	1-L	341	3.44	116	0

【0078】実施例2

負極活物質としてSnO₂、GeO、PbO、PbO₂、Sb₂O₃、Bi₂O₃、SnSiO₃、Li₂SnO₃を用い、正極活物質として1-Aを用いた以外は実施例1と

表4

No.	(g)	(l)	(h)	(i)	(j)	(k)
1	R-1	SnO	265	3.41	62	1
2	R-2	SnO	248	3.39	79	4
3	R-3	SnO	217	3.35	84	3
4	1-A	WO ₂	107	3.39	54	0
5	1-D	WO ₂	94	3.22	69	0
6	1-I	WO ₂	96	3.27	55	0
7	1-A	Fe ₂ O ₃	88	3.35	61	0

【0082】実施例1～2と比較例1の結果、本発明の化合物では、放電電圧が高く、充放電サイクル性がよく、放電容量が大きく、かつショート率が低いことが示された。

【0083】実施例3

負極活物質として、以下の化合物を使用した。

(a-1)SnO、(a-2)GeO、(a-3)GeO₂、
(a-4)PbO、(a-5)PbO₂、(a-6)PbO₃、
(a-7)Pb₃O₄、(a-8)Sb₂O₃、(a-9)Sb₂O₄、
(a-10)Bi₂O₃、(a-11)SnO₂、(a-12)Li₂SnO₃、
(a-13)Li₂GeO₃、(a-14)LiPbO₃、
(a-15)Li₃BiO₄、(a-16)Li₃SbO₄、(a-17)Li₂ZnO₂、
(a-18)Li₃InO₃、(a-19)Li₂ZnSn₂O₆、(a-20)Li_{0.1}SnO_{2.05}、
(a-21)Li_{0.5}SnO_{2.25}、(a-22)Li₄SnO₄、
(a-23)Li₆SnO₅、(a-24)Li₈SnO₆、
(a-25)Li₂SnO₂、(a-26)Li_{0.1}SnO

同様に行った。結果を表3に示す。

【0079】

【表3】

表3

No.	(l)	(h)	(i)	(j)	(k)
1	SnO ₂	295	3.44	142	0
2	GeO	221	3.49	119	0
3	PbO	177	3.50	107	0
4	PbO ₂	167	3.44	139	0
5	Bi ₂ O ₃	184	3.22	119	0
6	Li ₂ SnO ₃	206	3.37	155	0
7	SnSiO ₃	288	3.65	161	0
8	Sb ₂ O ₃	236	3.07	120	0

【0080】比較例1

正極活物質としてR-1、R-2、R-3負極活物質として、SnO、正極活物質として1-A、1-D、1-I負極活物質として、ルチル型WO₂、スピネル型Fe₃O₄を実施例1と同様にして充放電試験を実施した。その結果を表4に示す。

【0081】

【表4】

1.05、(a-27)Li_{0.5}SnO_{1.25}、(a-28)LiSnO_{2.5}、
(a-29)Li₄SnO₄、(a-30)Li₈SnO₅、
(a-31)SiSnO₃

【0084】化合物a-1～a-10は市販品を使用した。

化合物a-11の合成法：SnCl₄とNaOHからSn(OH)₄を合成し、空気中で400℃4時間焼成してSnO₂を合成、乳鉢にて粉砕1次粒子の平均サイズは約0.05μm(ルチル構造)

化合物a-12の合成法：炭酸リチウム7.3g、二酸化錫15.1gを乾式混合し、アルミナ製るつぼに入れ、空気中、1000℃で12時間焼成した。焼成後室温にまで冷却し、焼成炉より取り出して、Li₂SnO₃を得た。該化合物をジェットミルで粉砕し、平均粒径3μmのLi₂SnO₃を得た。同様の方法で、それぞれ化学量論量の原料を混合、焼成、粉砕し、化合物a-

13~a-24を得た。

【0085】化合物a-25の合成法：酢酸リチウム二水和物10.2g、一酸化錫13.5gを乾式混合し、磁製るつぽに入れ、アルゴン雰囲気下、350℃で24時間焼成した。焼成後室温にまで冷却し、焼成炉より取り出して、 Li_2SnO_2 を得た。該化合物をジェットミルで粉碎し、平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ の Li_2SnO_2 を得た。同様の方法で、それぞれ化学量論量の原料を混合、焼成、粉碎し、化合物a-26~a-30を得た。化合物a-31の合成法：一酸化錫13.5g、二酸化珪素6.0gを乾式混合し、アルミナ製るつぽに入れ、アルゴン雰囲気下10℃/分で1000℃まで昇温した。1000℃で12時間焼成した後、6℃/分で室温にまで降温し、焼成炉より取り出して、 SnSiO_3 を得た。該化合物を粗粉碎し、さらにジェットミルで粉碎し、平均粒径 $5\mu\text{m}$ の SnSiO_3 を得た。

【0086】上記負極活物質を86重量部、導電剤としてアセチレンブラック3重量部とグラファイト6重量部の割合で混合し、さらに結着剤として本発明のポリマーを4重量部及びカルボキシメチルセルロース1重量部を加え、水を媒体として混練してスラリーを得た。該スラリーを厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔の両面に、ドクターブレードコーターを使って塗布し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成型して帯状の負極シートを作成した。負極シートの圧縮成型後の厚さは $81\mu\text{m}$ 、幅は44ミリメートルであった。

【0087】正極活物質として、 LiCoO_2 を87重量%、導電剤としてグラファイト9重量部の割合で混合し、さらに結着剤としてポリテトラフルオロエチレン3重量部とボリアクリル酸ナトリウム1重量部を加え、水

を媒体として混練して得られたスラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔支持体（集電体）の両面に塗布した。該塗布物を乾燥後、カレンダープレス機により圧縮成型して帯状の正極シートを作成した。該正極シートは厚さ $250\mu\text{m}$ 、幅40ミリメートルであった。上記負極シート及び正極シートのそれぞれの端部にニッケル及びアルミニウム製のリード板をそれぞれスポット溶接した後、露点 -40°C 以下の乾燥空気中で 200°C で2時間熱処理した。熱処理は遠赤外線ヒーターを用いて行った。さらに、熱処理済の正極シート、微多孔性ポリプロピレンフィルム製セパレーターセルガード2400、熱処理済の負極シート及びセパレーターの順で積層し、これを渦巻き状に巻回した。

【0088】この巻回体を負極端子を兼ねる、ニッケルめっきを施した鉄製の有底円筒型電池缶に収納した。さらに、電解質として 1mol/l リットル・ LiPF_6 （炭酸エチレンと炭酸ジエチルの2対8容量比混合液）を電池缶内に注入した。正極端子を有する電池蓋をガスケットを介してかしめて円筒型電池を作成した。なお、正極端子は正極シートと、電池缶は負極シートと予めリード端子により接続した（電池番号1~31）それぞれの電池は5個作成した。

【0089】比較例2

負極シートの切断後の幅を40ミリメートルとした他は実施例1と同様に電池を作成した（電池番号32~62）。電池番号1~62の電池各5個を4.2Vまで充電後、2.8Vまで 100mA で放電し、放電容量（ mAh ）を測定した。

【0090】

【表5】

表5

負極活物質 タイプ別	実施例3			比較例2		
	電池 番号	放電容量 平均(mAh)	放電容量の 標準偏差	電池 番号	放電容量 平均(mAh)	放電容量の 標準偏差
a-1	1	640	26	32	630	51
a-2	2	650	38	33	610	138
a-3	3	550	31	34	510	66
a-4	4	540	19	35	530	40
a-5	5	510	21	36	500	37
a-6	6	510	35	37	470	152
a-7	7	530	32	38	490	121
a-8	8	530	29	39	510	87
a-9	9	520	22	40	510	64
a-10	10	490	26	41	470	42
a-11	11	630	27	42	640	39
a-12	12	610	18	43	600	26
a-13	13	500	34	44	470	96
a-14	14	450	25	45	420	71
a-15	15	460	28	46	450	53
a-16	16	480	39	47	440	111
a-17	17	450	33	48	450	64
a-18	18	490	28	49	490	61
a-19	19	480	38	50	470	44
a-20	20	440	32	51	420	57
a-21	21	480	35	52	450	83
a-22	22	460	30	53	440	46
a-23	23	610	19	54	610	32
a-24	24	620	27	55	610	35
a-25	25	630	21	56	620	31
a-26	26	630	31	57	610	49
a-27	27	640	20	58	620	40
a-28	28	660	34	59	650	39
a-29	29	650	38	60	650	105
a-30	30	650	32	61	640	55
a-31	31	620	29	62	630	60

【0091】実施例4

セパレーターとしてポリプロピレン製微孔性シート（空孔率38パーセント、最大孔径0.125ミクロン（長径）-0.05ミクロン（短径）、厚み25ミクロンのもの。ダイセル化学工業社製、商品名：セルガード2400）を用い、負極シートの切断後の幅を42ミリメートルにしたほかは、実施例3と同様にして電池を作成した。また、それぞれの電池は5個作成した。

【0092】比較例3

セパレーターとしてポリプロピレン製微孔性シート（空孔率45パーセント、最大孔径0.25ミクロン（長径）-0.075ミクロン（短径）、厚み25ミクロンのもの。商品名：セルガード2500）を用いた他は実施例4と同様に電池を作成した。

【0093】

【表6】

表6

負極活物質 タイプ別	実施例4			比較例3		
	電池 番号	放電容量 平均(mAh)	放電容量の 標準偏差	電池 番号	放電容量 平均(mAh)	放電容量の 標準偏差
a-1	63	640	23	70	640	25
a-6	64	500	30	71	510	39
a-11	65	640	28	72	640	52
a-16	66	490	35	73	480	46
a-21	67	480	35	74	470	69
a-26	68	620	26	75	620	31
a-31	69	620	20	76	630	54

【0094】実施例5

セパレーターとしてポリプロピレン製微孔性シート（空孔率38パーセント、最大孔径0.125ミクロン（長径）-0.05ミクロン（短径）、厚み25ミクロンのものの2枚重ね品。ダイセル化学工業社製、商品名：セ

ルガード2402）を用いたほかは、実施例4と同様にして電池を作成した。また、それぞれの電池は5個作成した。

【0095】比較例4

セパレーターとしてポリプロピレン製微孔性シート（空

孔率38パーセント、最大孔径0.125ミクロン（長径）-0.05ミクロン（短径）、厚み25ミクロンのもの。ダイセル化学工業社製、商品名：セルガード24

00）を用いた他は実施例5と同様に電池を作成した。

【0096】

【表7】

表7

負極活物質 タイプ別ロット	実施例5			比較例4		
	電池番号	放電容量 平均(mAh)	放電容量の 標準偏差	電池番号	放電容量 平均(mAh)	放電容量の 標準偏差
a-2	77	650	25	84	650	39
a-7	78	540	22	85	550	30
a-12	79	600	19	86	610	20
a-17	80	450	16	87	450	35
a-22	81	460	18	88	460	26
a-27	82	630	15	89	630	17
a-30	83	640	20	90	630	34

【0097】実施例6

正極の切断端部を丹念に調べ、存在するバリをガラスナイフで切り取り、バリの電極厚み方向の長さが概ね電極厚みの10から20パーセントにしたほかは、実施例1と同様にして電池を作成した。また、それぞれの電池は5個作成した。

【0098】比較例5

実施例3の電池は正極の切断端部を観察すると、バリの電極厚み方向の長さが概ね電極厚みの60から70パーセントであった。これをそのまま比較例とした。

【0099】

【表8】

表8

負極活物質 タイプ別ロット	実施例6			比較例5		
	電池番号	放電容量 平均(mAh)	放電容量の 標準偏差	電池番号	放電容量 平均(mAh)	放電容量の 標準偏差
a-3	91	550	26	95	550	31
a-8	92	540	22	96	530	29
a-13	93	500	29	97	500	34
a-18	94	490	20	98	490	28

【0100】

【発明の効果】本発明のように、正極活物質にリチウム含有遷移金属酸化物、負極活物質として、少なくとも1種の周期律表IVB、VB族半金属を主体とした酸化物を用い、かつ正極活物質として、平均粒径Dが $3 < D \leq 9.0 \mu m$ であり、かつ、粒径 $3 \sim 150 \mu m$ の粒子群の占める体積が全体積の75%以上であるコバルト酸化物を用いると高い放電作動電圧、大きな放電容量とロット間差がなく良好な充放電サイクル特性を与える安全な非水二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電池の例

この図では説明のため正極、負極セパレーターの厚みを3倍に描いた（従って巻数が1/3となっている）。また、この図では電池の胴体部分（負極缶の長さ相当部分）を1/2に描いた。

【符号の説明】

1 合成樹脂（ポリプロピレン）製絶縁ガasket

2 負極端子を兼ねる負極缶

3 負極

4 セパレーター

5 正極

6 電解液

7 安全弁の弁体

8 正極端子を兼ねる正極キャップ

9 安全弁の排気口

10 封口板

11 安全弁の弁孔

12 リング状PTC素子

13 リング

14 リング

15 正極リード

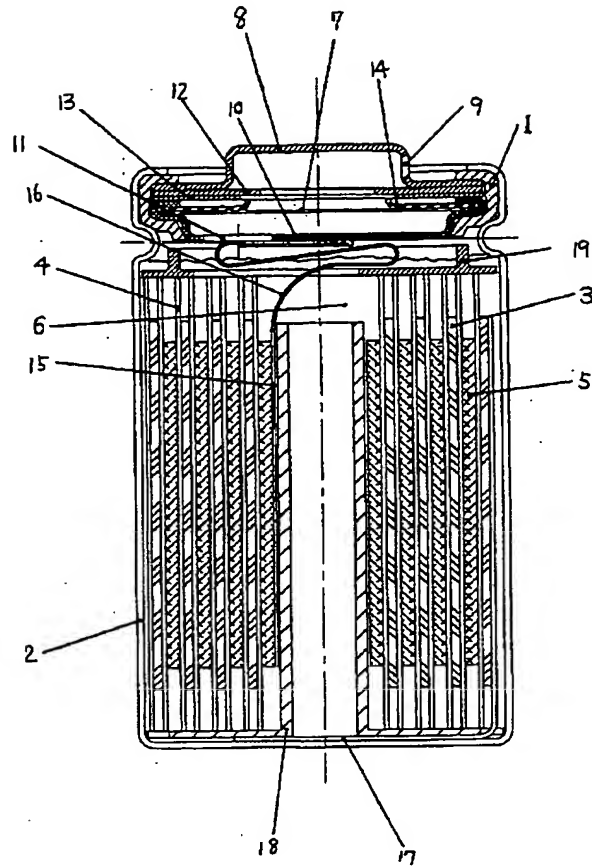
16 正極リード（絶縁テープ貼付部分）

17 負極リード

18 群芯・底絶縁板一体型絶縁部材

19 上絶縁板

【図 1】



THIS PAGE BLANK (USPTO)